

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08F 8/38 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월12일 10-0570234 2006년04월05일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7011859	(65) 공개번호	10-2003-0081517
(22) 출원일자	2003년09월09일	(43) 공개일자	2003년10월17일
번역문 제출일자	2003년09월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/002309	(87) 국제공개번호	WO 2002/72643
국제출원일자	2002년03월12일	국제공개일자	2002년09월19일

(30) 우선권주장	JP-P-2001-00068985	2001년03월12일	일본(JP)
	JP-P-2001-00283218	2001년09월18일	일본(JP)

(73) 특허권자 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 이시하라 가즈아키
 일본 아이치, 코난시, 한냐초 히가시야마 78

야마모토 히사시
미국 일리노이주 60637 시카고 1700이스트 56번가 Apt.2901

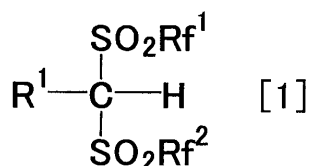
(74) 대리인 황이남

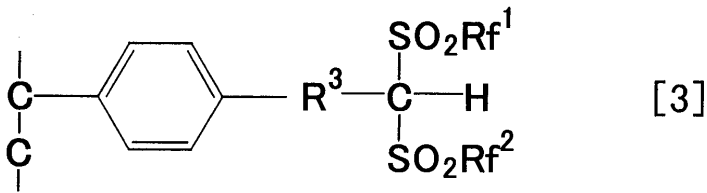
심사관 : 박종일

(54) 고분자담지형 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄

요약

브뢴스테드산이나 루이스산촉매로 진행시키는 반응을 효율 좋게 실시하고, 예를 들면, 알코올의 벤조일화반응도 용이하게 진행시키며, 또한, 촉매의 회수나 재이용도 용이하게 하는, 독성이나 환경 등의 점에 있어서 뛰어난 고체산촉매를 제공하는 것이다. 일반식 [1](식 [1] 중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 피플루오로알킬기를 나타낸다.)로 표시되는 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄, 예를 들면, 펜타플루오로페닐비스(피플루오로알킬술포닐)메탄의 파라위치를 폴리스티렌수지에 담지시키고, 일반식[3](식[3] 중, R³은 치환 또는 비치환의 아릴렌기, Rf¹ 및 Rf²는 상기와 동일.)으로 표시되는 폴리스티렌담지형 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄을 얻는다.





색인어

아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄

명세서

기술분야

본 발명은 폴리스티렌수지 등의 고분자에 담지시킨 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄, 즉 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 이와 같은 화합물의 제조방법과, 이와 같은 화합물을 유효성분으로 하는 브뢴스테드(Bronsted)산 촉매 등의 촉매와, 이와 같은 촉매를 사용한 유기화합물의 합성방법에 관한 것이다.

배경기술

트리플루오로메탄술포닐(-SO₂CF₃; 트리플릴, Tf)기는 가장 강한 전자구인성기의 하나로서 알려져 있으며, 그 α위치의 프로톤산성을 높히는 기능이 있다(J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974, Synthesis, 691, 1997. J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994). 예를 들면, 비스(트리플릴)메탄(CH₂Tf₂; pKa(H₂O)=-1)(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984)나 페닐비스(트리플릴)메탄(PhCHTf₂; pKa(MeCN) = 7.83)(J. Org. Chem. 63, 7868, 1998)은 산화력이 없는 강산이다. Koppel들에 의해 견적된 고유산성도 ΔGacid(기체상태)는 다음과 같이 되어 있다(J. Org. Chem. 116, 3047, 1994) : MeSO₃H (315.0) < CH₂Tf₂(310.5) < PhCHTf₂(310.3) < TfOH(299.5) < NHTf₂(291.8) < CHTf₃(289.0). 이들 휘발성의 결정성 고체는 유기금속 히드라이드를 프로톤화하여 양이온성 유기금속 디히드라이드를 조제할 때의 반응제가 된다는 것이 알려져 있다(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1675, 1987, Inorg. Chem. 27, 1593, 1988, Inorg. Chem. 27, 2473, 1988, Organometallics 9, 1290, 1990). 이와 같은 사실로부터 상기 페닐비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(트리플릴)메탄에 있어서의 방향족기의 입체 및 전자적효과는 그 브뢴스테드산성이나 이들의 유기금속착체의 특성에 큰 영향을 줄 것으로 기대된다.

상기 페닐비스(트리플릴)메탄의 합성방법으로서는 종래에, 두가지의 방법이 알려져 있다(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973, Heteroatom Chem. 5, 9, 1994, J. Fluorine Chem. 64, 47, 1993, J. Fluorine Chem. 106, 139, 2000). 하나의 방법은, 벤질마그네슘클로라이드와 트리플릴플루오리드와의 반응에 의해 페닐비스(트리플릴)메탄을 합성하는 방법이며(40% 수율)(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973), 또 하나의 방법은 요오드벤젠비스(트리플릴메티드)와 벤젠과의 광반응이다(61% 수율)(Heteroatom Chem. 5, 9, 1994). 전자는 입수하기가 곤란한 트리플릴플루오리드가스(bp= -21℃)를 트리플릴원으로 필요로 하며, 후자는 반응제인 벤젠을 용매로서 대과잉으로 필요로 한다. 또, 후자의 경우, 플루오로벤젠과 같은 전자구인기를 갖는 알렌과의 광반응에서는 아릴비스(트리플릴)메탄은 형성되지 않는다.

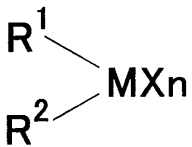
한편, Hendrickson등에 의해 벤질트리플론의 합성방법이 보고된 바 있으나(J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974, Synthesis, 691, 1997, J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994), 방향족기가 전자구인기로 비활성화되어 있는 경우에는 아릴 메틸트리플론을 수율 좋게 합성할 수 없다는 문제점이 있었다(Synthesis, 691, 1997).

또, 유기합성의 면에 있어서 가장 잘 사용되고 있는 촉매로서, 루이스산촉매가 알려져 있다. 이 루이스산촉매는 유기합성물의 특정한 관능기와 회합하여, 복합체를 만들고, 그리고 특정한 반응만을 행하도록 조절할 수가 있다. 루이스산이란 반응하는 상대로부터 전자쌍을 수용하는 것을 말한다. 유기화합물에는 일반적으로 관능기를 가지며, 이와 같은 관능기는 대부분은 루이스염기이며, 루이스산과 서로 끌어당긴다. 이와 같이 하여 디자인된 루이스산촉매는 유기화합물의 관능기와 복합체(complex)를 만들어, 일어나기를 바라는 반응으로 곧바로 유도해 간다. 이와 같은 점때문에, 루이스산촉매는 인공

의 효소라고도 비유되고 있는 바, 종래의 루이스산촉매는 효소를 사용한 경우와 같이 반응성이나 선택성은 그다지 높지 않으며, 충분한 것은 아니었다. 이 때문에, 뛰어난 선택성과 반응성을 가지며, 또한 온화한 조건하에서 반응이 가능하며, 게다가 회수율이 좋고 재이용이 가능한 루이스산촉매가 요구되고 있었다.

종래에, 루이스산촉매로서는 일반식 $M[RfSO_2-N-SO_2Rf']_n$ 혹은 $M[RfSO_2-N-SO_2Rf']_n \cdot mH_2O$ (Rf 및 Rf' 는 탄소원자수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M 은 알카리금속, 알카리토류금속, 천이금속, 희토류, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 타륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌, 텔루루로부터 선택된 원소를 나타내며, n 은 해당하는 금속의 원자가와 동일한 수의 정수를 나타내며, m 은 0.5~20의 자연수를 나타낸다)로 표시되는 화합물로 이루어지는 루이스산촉매(일본국 특개평 7-246438호 공보)나, 다음의 식

(화학식 1)



[식중, X 는 $-N(Tf^1)Tf^2$ [Tf^1 은 $-SO_2Rf^1$ 을 나타내고, Tf^2 는 $-SO_2Rf_2$ (Rf^1 및 Rf^2 는 각각 독립적으로 불소원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)를 나타낸다]를 나타내며, R^1 은 치환 혹은 비치환의 시클로펜타디에닐기, $-OR^3$ 또는 $-N(Tf^3)R^4$ 를 나타내며, R^2 는 치환 혹은 비치환의 시클로펜타디에닐기, $-OR^5$ 또는 $-N(Tf^4)R^6$ [Tf^3 는 $-SO_2Rf^3$ 를 나타내고, Tf^4 는 $-SO_2Rf^4$ (Rf^3 및 Rf^4 는 각각 독립적으로 불소원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)를 나타내며, R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 저급알킬기를 나타내거나, 또는 R^3 및 R^5 , R^3 및 R^6 , R^4 및 R^5 , 혹은 R^4 및 R^6 이 함께 되어 2가의 기를 형성한다.]를 나타내며, M 은 알카리토류금속, 희토류원소, 천이금속, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 타륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌 또는 텔루루로부터 선택되는 원소를 나타내고, n 은 해당하는 M 의 원자가 -2의 정수를 나타내며, $-N(Tf^1)Tf^2$, $-N(Tf^3)R^4$ 또는 $-N(Tf^4)R^6$ 의 적어도 하나를 갖는다.]로 표시되는 루이스산촉매(일본국 특개평 9-57110호 공보) 등이 알려져 있다.

또 상기 이외에, 일반식 $M^+(X_1^-)_q$ (식 중, M 은 주기율표 IIIA족으로부터 VB족의 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 나타내고, X_1 은 할로젠원자를 나타내고, q 는 M 의 원자가수와 동일한 정수를 나타낸다.)로 표시되는 금속할로젠화물과 4급염형 음이온 교환수지로 이루어지는, 물공존하에서도 사용할 수 있는 고효성의 루이스산촉매(일본국 특개평 9-262479호 공보)와, 다음의 식 $[(RfSO_2)_3C]_n M_2$ (단, Rf 는 탄소수 1이상의 퍼플루오로알킬기, M_2 는 알카리금속, 알카리토류금속, 희토류를 포함하는 천이금속, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 타륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌, 텔루루로부터 선택되는 원소를 나타낸다. n 은 M_2 의 원자가와 동일한 수의 정수를 나타낸다.)로 표시되는 트리소(퍼플루오로알킬술폰)메틸드의 금속염으로 이루어지는 산촉매(일본국 특개 2000-219692호 공보)도 고효성의 산촉매로서 개시되어 있다.

초강산성을 갖는 고체촉매로서는 나피온(듀폰사 제조)이 알려져 있으나, 이것은 물이나 알코올 등에는 뛰어난 팽윤능을 나타내지만 유기반응에 자주 사용되는 비프로톤성 유기용매에는 그다지 팽윤하지 않는다. 초강산성을 갖는 고체촉매를 팽윤한 상태에서 촉매로서 사용할 수가 있다면, 나피온을 뛰어넘는 뛰어난 고체촉매라고 말할 수 있기 때문에, 유기용매(예를 들면, 방향족계용매, 할로젠계용매, 에테르계용매 등)에 대하여 뛰어난 팽윤능을 나타내는 고체촉매가 요구되고 있었다. 따라서, 본 발명의 과제는 브린스테드산이나 루이스산촉매로 진행되는 대부분의 반응에 이용할 수 있고, 회수율이 높으며, 재이용이 용이하고, 범용성이 있으며, 금속을 포함하지 않음으로써 환경친화적인 고체용매로서 유용한 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄과, 이와 같은 화합물의 제조방법과, 이와 같은 화합물로 이루어지는 브린스테드산 촉매 등의 촉매와, 이와 같은 촉매를 사용하여 이루어지는 유기화합물의 합성방법을 제공하는 데에 있다.

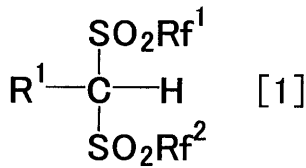
본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의연구한 결과, 트리플릴원으로서의 구전자반응제(求電子反應劑)에 트리플루오로메탄술폰산 나트륨($TfNa$)과 트리플루오로메탄술폰산 무수물(Tf_2O)을 사용하는 것에 의하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 합성하고, 이 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 $LiOH \cdot H_2O$ 를 디에틸에테르중에서 반응시키

는 것에 의하여 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 합성하고, 이 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드와 4-브로모폴리스티렌수지를 부틸리튬의 존재하, 벤젠과 THF의 혼합용매중에서 반응시켜, 폴리스티렌수지의 페닐음이온을 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치에 특이적으로 구핵치환반응시키는 것에 의하여 얻어지는 폴리스티렌담지 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이, 브뢴스테드산이나 루이스산촉매로서 알코올의 아실화반응이나 알돌반응, 알릴화반응 등의 뛰어난 산촉매가 되는 것을 발견하고 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

발명의 상세한 설명

즉, 본 발명은 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 유기고분자수지에 담지된 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄

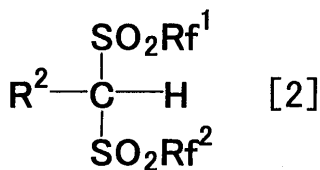
(화학식 2)



(식 [1]중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 1)과, 유기고분자수지가 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머인 것을 특징으로 하는 청구항 1기재의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 2)과, 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머가 분자내에 치환 또는 비치환의 아릴기를 갖는 수지폴리머인 것을 특징으로 하는 청구항 2기재의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 3)과, 분자내에 치환 또는 비치환의 아릴기를 갖는 수지폴리머가 폴리스티렌수지인 것을 특징으로 하는 청구항 3기재의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 4)과, 상기 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 그 아릴기의 구전자성치환기와 유기고분자의 음이온과의 반응에 의해 유기고분자에 담지된 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 4항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 5)과, 상기 일반식[1]에 있어서의 Rf¹ 및 Rf²가 함께 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 5항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 6)과, 상기 일반식[1]에 있어서의 R¹이 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로비페닐기인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 6항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 7)과, 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 페닐비스(트리플릴)메탄, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, 또는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄인 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 7항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 8)에 관한 것이다.

또 본 발명은 청구항 1 내지 8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법에 있어서, 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머와 상기 일반식[2]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 반응시키는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법

(화학식 3)



(식[2]중, R^2 는 구전자성치환기를 갖는 아틸기, Rf^1 및 Rf^2 는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 9)과, 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머로서 할로알킬수지 폴리머를 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 9기재의 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 10)과, 할로알킬수지폴리머로서 할로게노폴리스티렌수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 10기재의 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 11)과, 할로게노폴리스티렌수지로서 4-브로모폴리스티렌수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 11기재의 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 12)과, 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염이, 알카리금속원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 9 내지 12항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 13)과, 천이금속원소가 스칸듐, 이트륨, 란타노이드, 구리, 은, 티탄, 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택되는 어느 하나의 금속원소인 것을 특징으로 하는 청구항 13기재의 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 14)과, 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염이 펜타플루오로비스(트리플루오로메틸술포닐)의 리튬염인 것을 특징으로 하는 청구항 9 내지 14항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 15)과, 염기성반응제로서 부틸리튬을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 9 내지 15항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 16)과, 용매로서 벤젠과 테트라히드로푸란의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 9 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법(청구항 17)에 관한 것이다.

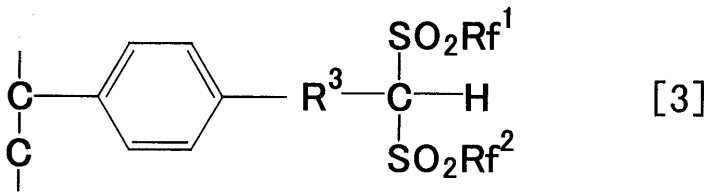
또한, 본 발명은, 청구항 1 내지 8항 중 어느 한 항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매(청구항 18)와, 브뢴스테드산촉매인 것을 특징으로 하는 청구항 18기재의 촉매(청구항 19)와, 청구항 18 또는 청구항 19기재의 촉매를 사용하는 유기화합물의 합성방법에 있어서, 상기 촉매의 존재하, 촉매반응을 용매중에서 실시하는 것을 특징으로 하는 유기화합물의 합성방법(청구항 20)과, 촉매반응이 아세탈화반응, 알코올의 아실화반응, 디일스-알더반응, 알돌형반응, 알릴화반응, 프리델-크라프트형반응, 마니히형반응, 글리코실화반응, 에스테르화반응, 엔반응 또는 카티온중합반응인 것을 특징으로 하는 청구항 20기재의 유기화합물의 합성방법(청구항 21)에 관한 것이다.

실시예

본 발명의 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄으로서 일반식[1](식, [1]중, R^1 은 치환 또는 비치환의 아틸기, Rf^1 및 Rf^2 는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다)로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 유기고분자수지에 화학적 및/또는 물리적으로 담지된 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머에 화학적으로 담지된 것, 예를 들면, 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 아틸기의 구전자성치환기와 유기고분자의 음이온과의 반응에 의해 화학적으로 담지된 것이 바람직하고, 또, 염기성반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머로서는 분자내에 치환 또는 비치환의 아틸기를 갖는 수지폴리머, 분자내에 수산기를 갖는 수지폴리머 등을 들 수가 있으며, 보다 구체적으로는, 폴리(p-히드록시스티렌), 폴리에틸렌글리콜이 담지된 폴리스티렌(상품명: 텐타젤: TENTAGEL)등에 담지된 것을 예시할 수가 있다. 이들 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 담지하는 담체로서의 폴리스티렌수지 등의 고분자수지는 호모폴리머이거나 코폴리머라도 좋다.

또, 일반식[1]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 펜타플루오로페닐비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 경우는 그 파라위치에 있어서 유기고분자수지에 담지된 것, 또 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 경우는 그 4'위치에 있어서 유기고분자수지에 담지된 것이 각각 간편하게 합성할 수가 있기 때문에 유리하다. 그리고 또, 일반식[1]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 폴리스티렌수지에 담지된 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄으로서, 일반식[3]으로 표시되는 폴리스티렌담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 예시할 수가 있다.

(화학식 4)



(식 [3]중, R³은 치환 또는 비치환의 아릴렌기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

상기 일반식 [1] 및 일반식 [3]에 있어서의 Rf¹ 및 Rf²로서는, 서로 동일하거나 또는 상이하여도 좋은 퍼플루오로알킬기, 바람직하게는 트리플루오로메틸기 등의 C1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타내며, 이들을 포함하는 -SO₂Rf¹나 -SO₂Rf²로서는, 트리플루오로메틸술폰닐기, 퍼플루오로에틸술폰닐기, 퍼플루오로프로필술폰닐기, 퍼플루오로이소프로필술폰닐기, 퍼플루오로부틸술폰닐기, 퍼플루오로이소부틸술폰닐기, 퍼플루오로펜틸술폰닐기, 퍼플루오로이소펜틸술폰닐기, 퍼플루오로네오펀틸술폰닐기 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

상기 일반식 [1]에 있어서의 R¹로서는 치환 또는 비치환의 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기를 들 수가 있으며, 또, 상기 식 [3]에 있어서의 R³로서는 치환 또는 비치환의 페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기 등의 아릴렌기를 들 수가 있으며, 이들 경우의 치환기로서는, 메틸기 등의 C1~4의 저급알킬기, 트리플루오로메틸기 등의 C1~4의 할로젠화 저급알킬기, 불소 등의 할로젠원자, 알콕시기, 술폰닐기, 아미노기 등을 예시할 수가 있다. 이와 같은 R¹로서는, 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-톨릴기, m-톨릴기, 메시틸기, 크실릴기, 비페닐기, 퍼플루오로비페닐기, p-클로로페닐기, o-클로로페닐기 등을 구체적으로 들 수가 있다.

본 발명의 폴리스티렌수지 등의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄에 있어서의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄으로서, 페닐비스(트리플릴)메탄, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4-6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

본 발명의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 제조방법으로서, 염기성반응체에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머, 예를 들면, 할로알킬수지폴리머와, 상기 일반식 [2](식 [2] 중, R²는 구전자성치환기를 갖는 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다)로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염을 반응시키는 방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염의 구핵치환반응에 의해, 수지폴리머분자중의 음이온에 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄금속염의 구전자성치환기를 반응시키는 것에 의하여, 본 발명의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄을 제조할 수가 있다. 일반식 [2]에 있어서의 R²는 -NH₃⁺, -CH₃, -CCl₃, -NO₂, -CN-, -CHO, -COCH₃, -COOC₂H₅, -COOH, -SO₂CH₃, -SO₃ 등의 구전자성치환

기(전자구인성기)를 갖는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기를 나타내며, Rf¹ 및 Rf²는 상기와 동일하게 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내다. 또, 상기 할로알킬수지폴리머로서는, 분자내에 치환 또는 비치환의 아릴기를 갖는 수지폴리머 등을 들 수가 있으며, 그 가운데에서도 4-브로모폴리스티렌수지 등의 할로게노폴리스티렌수지를 바람직하게 예시할 수가 있으며, 특히 4-브로모폴리스티렌수지와, 펜타플루오로페닐비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄과 {4-펜타플루오로페닐}-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄을 사용한 경우, 일단계의 반응에서 담지시킬 수가 있다. 이들의 수지폴리머는 호모폴리머이거나 코폴리머라도 좋다. 코폴리머로서는 예를 들면, 스티렌과 디비닐벤질과의 공중합체의 가교구조의 것을 바람직하게 예시할 수가 있다.

상기 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염으로서, 금속염을 구성하는 원소가 알칼리금속원소(리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프란슘 등), 알칼리토류금속원소(베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐 등), 천이금속원소(스칸듐, 이트륨, 란타노이드, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틀륨, 이테르븀, 루테튬, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 바나듐, 니오브, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 붕소, 알루미늄, 백금, 구리, 은, 금, 아연, 카드뮴, 수은 등), 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연, 비스무트 등으로 이루어지는 금속염을 예시할 수가 있으며, 그 가운데에서도 펜타플루

오로페닐비스(트리플루오로메틸술폰닐)메탄의 리튬염, 즉, 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플루오로메틸술폰닐)메티드나 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 리튬염, 즉, 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드를 특히 바람직하게 예시할 수가 있다.

이와 같은 폴리스티렌수지에 담지되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염을 제조하는데는, 예를 들면, 상기 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄과, ① 금속의 수산화물과의 중화반응, ② 천이금속의 염 또는 산화물과의 가열환류하에서의 반응, ③ 탄산염과의 차광하에서의 반응을 들 수가 있다. 또, 그 밖의 제조방법으로서, 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 은염 등의 금속염과, 금속종류가 상이한 금속의 할로젠화물을 반응시키는 금속종류의 교환반응을 예시할 수가 있다. 상기 ①의 중화반응에 있어서의 금속의 수산화물로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알카리금속의 수산화물과, 수산화칼슘 등의 알카리토류금속의 수산화물을 구체적으로 예시할 수가 있으며, 이들 금속의 수산화물을 디에틸에테르 등의 용매에 용해시킨 용액을 사용하여, 10분~10수시간 반응시키는 방법을 예시할 수가 있다. 상기 ②의 가열환류하에서의 반응에 있어서의 천이금속의 염 또는 산화물로서는 란타나나 세륨의 염화물 등의 란타노이드 금속염이나 Sc_2O_3 등의 스칸듐산화물을 구체적으로 예시할 수가 있으며, 수용액중의 가열환류를 10분~10수시간 실시하는 방법을 예시할 수가 있다.

상기 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 구체적인 예로는, 페닐비스(트리플릴)메탄, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄을 들 수가 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또, TfOH보다 강한 유기산이기 때문에 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄이나 플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 사용하는 것이 바람직하다.

또, 상기 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 제조방법으로는, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 반응시키고, 이어서 생성한 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜서, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 무수퍼플루오로알킬술폰산과 반응시키는 방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 이 제조방법에 사용되는 아릴할로메탄으로서의 치환 또는 비치환의 아릴기와 할로젠 원자에 의해 치환된 메탄이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 벤질브로미드, 2-브로모메틸나프탈렌, 1-클로로메틸나프탈렌, 2,4,6-트리메틸페닐메틸클로라이드, 4-(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 펜타플루오로페닐메틸브로미드, 4-(브로모메틸)퍼플루오로비페닐(퍼플루오로비페닐메틸브로미드)등을 들 수가 있다.

상기 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 제조방법에 사용되는 퍼플루오로알킬술폰산염으로서, 트리플루오로메틸술폰산, 퍼플루오로에틸술폰산, 퍼플루오로프로필술폰산, 퍼플루오로이소프로필술폰산, 퍼플루오로부틸술폰산, 퍼플루오로이소부틸술폰산, 퍼플루오로펜틸술폰산, 퍼플루오로헥실술폰산, 퍼플루오로네오펀틸술폰산 등의 C1~8의 퍼플루오로알킬술폰산의 금속염을 바람직하게 예시할 수가 있으며, 또 금속염으로서 알카리금속염이나 알카리토류금속염을 예시할 수가 있으나, 나트륨염 등의 알카리금속염이 바람직하다.

상기 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 제조방법에 있어서의, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염과의 구핵치환반응은, 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 등, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 고효율로 합성할 수 있는 조건에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 반응계에 있어서의 아릴할로메탄의 몰농도로서는 0.2~0.4M이 바람직하고, 또 트리플루오로메탄술폰산 나트륨염 등의 퍼플루오로알킬술폰산염은 아릴할로메탄의 1.0~1.5당량, 특히 1.3당량정도 사용하는 것이 바람직하다. 또, 촉매를 사용하는 경우는 테트라부틸암모늄요오드화물, 요오드화칼륨 등의 요오드화물로 이루어지는 촉매를 바람직하게 사용할 수가 있고, 이들 촉매의 사용량은 아릴할로메탄에 대하여 2~20mol%, 바람직하게는 5~10mol%를 예시할 수가 있다. 또, 용매로서는 아세트니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄, 니트로프로판 등의 용매를 사용할 수가 있으나, 극성과 비점이 적합하다는 점에서 프로피오니트릴을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반응은 건조불활성가스분위기중, 예를 들면, 아르곤 또는 질소분위기중의 가열환류하에 실시하는 것이 바람직하며, 80~150°C, 특히 100~120°C에서 12~48시간 가열환류하에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이들의 합성반응에 의해 얻어지는 아릴메틸트리플론의 정제방법으로서 예를 들면, 상기의 조건하에서 반응하여 얻어진 반응용액을 여과하는 것에 의하여 염을 제거하고, 전개용매로서 헥산과 아세트산에틸(EtOAc)을 사용한 실리카겔컬럼크로마토그래피나, 헥산과 톨루엔을 사용한 재결정조작 등의 방법을 들 수가 있다.

이어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염과의 구핵치환반응에 의해 생성한 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜서, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루

오로알킬술폰산 무수물과 반응시키는 것에 의하여, 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 제조할 수가 있으나, 상기 탈프로톤화제로서는 탈프로톤화작용을 갖는 유기금속 또는 염기성반응제라면 특별히 제한되지 않으며, 저급알킬의 알카리금속염이나 알카리토류금속염, 구체적으로는 t-BuLi나 t-BuMgCl를 바람직하게 예시할 수가 있다. 또 상기 퍼플루오로알킬술폰산 무수물로서는 트리플루오로메탄술폰산 무수물(Tf₂O), 퍼플루오로에탄술폰산 무수물, 퍼플루오로프로판술폰산 무수물, 퍼플루오로이소프로판술폰산 무수물, 퍼플루오로부탄술폰산 무수물, 퍼플루오로이소부탄술폰산 무수물, 퍼플루오로펜탄술폰산 무수물, 퍼플루오로이소펜탄술폰산 무수물, 퍼플루오로네오펀탄술폰산 무수물 등의 C1~8의 퍼플루오로알킬술폰산 무수물을 바람직하게 예시할 수가 있으나, 특히 Tf₂O가 바람직하다. 상기 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 알킬리튬, 알킬마그네슘클로라이드 등의 탈프로톤화제와 Tf₂O 등의 퍼플루오로알킬술폰산 무수물과 반응시키는 방법으로서의 고수율로 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 생성할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 아릴메틸트리플론 등의 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 디에틸에테르 등의 용매에 용해한 후 알킬리튬 등을 -78℃에서 첨가하여, 5~10분간 반응시키고, 반응후에 Tf₂O를 첨가하여 실온에서 1~2시간 반응시키는 방법과, 알킬마그네슘클로라이드를 -78℃에서 첨가하여 30분간, 0℃에서 30분간 반응시키고, 반응후에 -78℃에서 Tf₂O를 가하여 실온에서 1~2시간 반응시키는 방법 등을 구체적으로 들 수가 있으나, 수율을 향상시킨다는 점에서 이와 같은 조작을 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

또, 고수율로 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 얻기 위하여, 아릴메틸트리플론 등의 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰에 대하여 1.7~2.4당량의 알킬리튬 등의 유기금속이나 1.0~1.2당량의 Tf₂O등의 퍼플루오로알킬술폰산 무수물을 반응시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 벤질트리플론에 대하여 t-BuLi(1.2당량)을 사용하면, 페닐비스(트리플릴)메탄은 벤질트리플론보다 훨씬 강한 산이기 때문에, 생성하는 페닐비스(트리플릴)메탄은 벤질트리플론의 리튬염에 의해 곧 탈프로톤화를 받아, 페닐비스(트리플릴)메탄은 리튬염이 되며, 얻어진 페닐비스(트리플릴)메탄의 리튬염은 Tf₂O와의 반응에 의해 페닐트리스(트리플릴)메탄으로 변환되며, 벤질트리플론과 페닐트리스(트리플릴)메탄의 몰비가 거의 1:1이 되어, 페닐비스(트리플릴)메탄은 조금밖에 합성되지 않으나, 벤질트리플론에 대해 2.2당량의 t-BuLi를 사용하면 생성하는 페닐비스(트리플릴)메탄은 t-BuLi에 의해 탈 프로톤화를 받아서, 벤질트리플론이 정량적으로 페닐비스(트리플릴)메탄의 리튬염으로 변환된다. 그러나, 펜타플루오로메틸브로미드를 사용하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제조하는 경우, 1:1의 비율로 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 함께 얻어지기때문에(수율은 각가 45%), 이 경우는 1.0당량의 t-BuLi과 0.5당량의 Tf₂O를 사용하면, 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 생성이 완전하게 억제되며, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 Tf₂O를 베이스로 하여 고수율로 얻을 수가 있다.

본 발명의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법에 있어서의 수지폴리머와 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염과의 반응은 예를 들면, 수지폴리머를 톨루엔, 벤젠 등의 용매에 팽윤시키고, 불활성가스분위기중에서 염기성반응제를 첨가하여 20~80℃의 범위, 바람직하게는 60℃로 가열하여 교반한 후, 실온으로 되돌려서 용액부분을 제거한 수지에 반응용매를 첨가하여 일단, -10~25℃의 범위, 바람직하게는 0℃로 냉각하고, 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염을 첨가하여 실온에서 교반한 후, 25~85℃의 범위, 바람직하게는 70℃로 가열하여, 수지폴리머에 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 담지시키고, 냉각, 세정, 건조하여 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 얻을 수가 있다. 상기 염기성반응제로서는 수지폴리머에 음이온을 발생시킬 수가 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 부틸리튬 등의 알킬리튬이 바람직하며, 반응용매로서는 벤젠과 테트라히드로푸란의 혼합액이 반응수율의 점에 있어서 바람직하다. 벤젠은 톨루엔과 달라서, 상기 부틸리튬 등과 반응하지 않으며, 수율이 저하하지 않는다.

본 발명의 촉매로서는, 상기 본 발명의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 유효성분으로서 함유하고 있는 고체산촉매라면 어느 것이라도 좋으며, 예를 들면, 상기 일반식 [2]로 표시되는 폴리스티렌담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄으로 이루어지는 브뢴스테드산 촉매를 바람직하게 예시할 수가 있다. 본 발명의 촉매는, 수율이나 재이용이 간단하고, 또, 제조가 용이하기 때문에, 매우 실용적이라고 말할 수 있다. 본 발명의 고체산촉매는, 알코올의 아실화반응, 무카이야마알돌반응, 사쿠라이-호소미알릴화반응, 케톤의 아세탈반응 등에 유리하게 사용할 수가 있으며, 특히 상기 일반식 [2]로 표시되는 폴리스티렌담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄 등으로 이루어지는 브뢴스테드산 촉매를 사용한 알코올의 아실화반응에 있어서는 아세틸화는 물론 반응성이 낮은 벤조일화도 용이하게 진행시킬 수가 있다. 고분자담지형 브뢴스테드산 가운데에서도 산촉매가 될 수 있는 강한 산성프로톤를 갖는 것으로서는 현재까지는 나피온(듀퐁 사 제조)이외는 거의 알려져 있지 않으나, 이와 같은 나피온을 촉매로하여 상기 벤조일화를 시도하였으나 반응이 전혀 진행되지 않았던 것으로도 본 발명에 의한 촉매의 유용성이 명확하다.

이와 같이 본 발명의 폴리스티렌담지형 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄 등의 고분자담지형 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄을 촉매로 사용함으로써, 의약품, 농약, 부제촉매, 각종 기능성재료 등의 유기화합물을 합성할 수가 있다. 이와 같은 합성방법으로서는 상기 고분자담지형 담지형 아릴비스(피플루오로알킬술포닐)메탄을 유효성분으로 하는 촉매의 존재하, 수용액중, 유기용매중, 또는 물과 유기용매와의 혼합계 용매중에서 촉매반응을 실시하는 방법을 구체적으로 들 수가 있으며, 상기 촉매반응으로서는, 알코올의 아실화반응(아세틸화, 벤조일화반응), 알돌형반응, 알릴화반응, 아세탈화반응 외, 디일스-알더반응, 프리델-크라프트형반응, 마니히형반응, 글리코실화반응, 에스테르화반응, 엔반응, 카티온중합반응, 에스테르교환반응, 마니히타입반응, 마이켈부가반응, 공역부가(共役付加)반응, 탈수반응, 탈수축합반응, 중합반응 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

이하에, 실시예를 통해서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는 바, 이 발명의 범위는 이들의 예시에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 [분석방법 및 재료]

적외선스펙트럼은 Shimadzu FTIR-9100으로 측정하였다. ¹H-NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(300MHz)핵자기공명장치로 측정하였다. ¹H-NMR의 화학시프트는 내부표준(0ppm에 있어서의 테트라메틸시란)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. 분열패턴은 1중항(一重項)을 s, 2중항을 d, 3중항을 t, 4중항을 q, 다중항을 m, 브로드피크를 br로 하여 표시하였다. ¹³C-NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(125MHz)핵자기공명장치로 측정하고, 내부표준(77.0ppm에 있어서의 CDCl₃)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. ¹⁹F NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(282MHz)핵자기공명장치로 측정하고, 내부표준(-64.0ppm에 있어서의 CF₂C₆H₅)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. 고도액체 크로마토그래피(HPLC)분석은 Shimadzu LC-10AD자기와 SPD-M10A UV검출기로 키랄컬럼(Daicel, AS 또는 OD-H)을 사용하여 실시하였다. 이하의 실시예는 모두 오븐에서 건조시킨 유리기기중에서 마그네틱스타라를 사용하여 실시하였다. 반응생성물은 실리카겔 E. Merck9385 또는 실리카겔60 엑스트라퓨어상에서 플래시크로마토그래피에 의해 정제하였다.

실시예 2 [아릴메틸트리플론의 합성]

표 1에 나타내는 각종 아릴할로메틸(10mmol), 트리플루오로메탄술포닉 나트륨(2.0g : 13mmol), 프로피오니트릴(30ml), 테트라부틸암모늄요오드화물(0.37g : 1mmol)의 혼합용액을 약 1일간 아르곤분위기하에서 가열환류하였다. 가열환류후, 반응용액을 실온에서 냉각하고 여과에 의해, 염을 제거한 후 농축하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(전개용매 : 헥산-EtOAc) 혹은 재결정조작(헥산-톨루엔)에 의해 정제하고, 아릴메틸트리플론을 얻었다. 각 아릴메틸트리플론의 수율을 표 1에 나타내며, 각 아릴메틸트리플론의 물성을 이하에 나타낸다. 표 1에서 트리플릴원으로서의 구전자반응체에 트리플루오로메탄술포닉 나트륨(TfNa)를 사용하고, 테트라부틸암모늄요오드화물 촉매존재하에서 프로피오니트릴을 용매로 사용하여 아릴할로메탄과 가열환류시키는 것에 의하여, Hendrickson등의 방법(Synthesis, 691, 1997)보다 고수율로 아릴메틸트리플론을 얻을 수가 있다는 것을 알았다. 또 표 1에서 헨타플루오로페닐메틸트리플론이 수율 89%로 얻어진 것을 알 수 있다.

[표 1]

아릴할로메탄	아릴메틸트리플론	[수율(%)]
PhCH ₂ Br	PhCH ₂ Tf	94
2-NaphCH ₂ Br	2-NaphCH ₂ Tf	>99
1-NaphCH ₂ Cl	1-NaphCH ₂ Tf	99
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	90
4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	>99
3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Br	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	76
C ₆ F ₅ CH ₂ Br	C ₆ F ₅ CH ₂ Tf	89

벤질트리플론(2-BenzylTriflone ; J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994) : IR(KBr) 1362, 1347, 1223, 1198, 1188, 1125, 776, 698, 640, 525, 507 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.48(s, 2H), 7.42-7.47(m, 5H) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ - 77.6(s, 3F, CF_3).

2-나프틸메틸트리플론(2-Naphthylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1358, 1345, 1221, 1194, 1125, 831, 756, 658, 608, 486 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.65(s, 2H), 7.50(dd, $J=1.8, 8.4$ Hz, 1H), 7.54-7.58(m, 2H), 7.86-7.94(m, 4H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 56.3, 119.8(q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C), 120.3, 126.9, 127.4, 127.5, 127.8, 128.1, 129.2, 131.5, 133.1, 133.6 ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -77.6(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3$ S : C, 52.55 ; H, 3.31 ; F, 20.78 ; S, 11.69. Found C, 52.51 ; H, 3.33 ; F, 20.81 ; S, 11.65.

1-나프틸메틸트리플론(1-Naphthylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1510, 1358, 1223, 1200, 804, 776, 658, 486 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.99(s, 2H), 7.53(dd, $J=7.8, 8.4$ Hz, 1H), 7.62(d, $J=7.8$ Hz, 1H), 7.58(ddd, $J=0.9, 6.9, 8.3$ Hz, 1H), 7.65(ddd, $J=1.5, 6.9, 8.4$ Hz, 1H), 7.93(dd, $J=0.9, 8.4$ Hz, 1H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 53.0, 119.2, 120.0(q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C), 123.3, 125.3, 126.5, 127.5, 129.0, 131.1, 131.5, 132.3, 134.0 ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -78.1(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3$ S : C, 52.55 ; H, 3.31 ; F, 20.78 ; S, 11.69. Found C, 52.53 ; H, 3.29 ; F, 20.75 ; S, 11.73.

2,4,6-트리메틸페닐메틸트리플론(2,4,6-Trimethylphenylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1358, 1206, 1117, 864, 619, 550, 500, 469 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 2.29(s, 3H), 2.43(s, 6H) 4.62(s, 2H), 6.96(s, 2H) ; ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125MHz) δ 20.3, 21.0(2C), 49.8, 117.0, 120.0(q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 129.9(2C), 139.7(2C), 139.8 ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -79.7(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_2\text{S}$: C, 49.62 ; H, 4.92 ; F, 21.40 ; S, 12.04. Found C, 49.58 ; H, 4.53 ; F, 21.35 ; S, 12.06.

4-(트리플루오로메틸)페닐메틸트리플론(4-Trifluoromethyl)phenylmethyl Triflone ; Synthesis, 691, 1997) : IR(KBr) 1356, 1341, 1227, 1210, 1144, 1121, 855, 658, 513 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.53(s, 2H), 7.58(d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.72(d, $J=8.0$ Hz, 2H) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -77.5(s, 3F, CF_3), -64.3(s, 3F, CF_3).

3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸트리플론(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1376, 1362, 1277, 1175, 1117, 918, 910, 669 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.60(s, 2H), 7.91(s, 2H), 8.01(s, 1H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 55.0, 119.6(q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 122.6(q, $J_{\text{CF}}=272$ Hz, 2C, 2 CF_3), 124.2(septet, $J_{\text{CF}}=4$ Hz, 1C), 126.1, 131.3(2C), 132.9(q, $J_{\text{CF}}=34$ Hz, 2C) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -77.4(s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 6F, 2 CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_2\text{F}_9\text{S}$: C, 33.53 ; H, 0.84 ; F, 47.74 ; S, 8.95. Found C, 33.48 ; H, 0.91 ; F, 47.87 ; S, 8.89.

펜타플루오로페닐메틸트리플론(Pentafluorophenylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1509, 1374, 1210, 1121, 995 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.64 ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 44.3, 100.0(dt, $J_{\text{CF}}=4.17$ Hz, 1C, ipso-C), 119.5(q, $J_{\text{CF}}=326$ Hz, 1C, CF_3), 137.9(d, $J_{\text{CF}}=251$ Hz, 2C, 2m-C), 142.8(d, $J_{\text{CF}}=258$ Hz, 1C, p-c), 145.9(d, $J_{\text{CF}}=252$ Hz, 2C, 2o-C) ; ^{19}F MNR(CDCl_3 , 282MHz) δ -160.0(d, $J=15.2$ Hz, 2F, 2m-F), 149.0(s, 1F, p-F), 139.4(d, $J=15.2$ Hz, 2F, 2o-F), -78.3(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_8\text{S}$: C, 30.59 ; H, 0.64 ; F, 48.38 ; S, 10.21. Found C, 30.49 ; H, 0.73 ; F, 48.37 ; S, 10.18.

실시예 3 [아릴비스(트리플릴)메탄의 합성]

실시예 2에 의해 얻어진 각 아릴메틸트리플론(0.5mmol)을 디에틸에테르(3ml)에 용해시켜 각각의 용액을 조제하였다. 이들 용액을 -78℃까지 냉각한 후 1.1당량(0.55mmol)의 t-BuLi(0.34ml, 1.6M의 펜탄용액)를 첨가하여, 10분간 교반한 후, 이어서 Tf₂O(46μl, 0.275mmol)를 가하여 반응용액을 실온까지 올려서 다시 1시간 교반하였다. 다시 -78℃로 냉각한 후, 1.1당량(0.55mmol)의 t-BuLi(0.34ml, 1.6M의 펜탄용액)를 가하여 10분간 교반한 후, Tf₂O(46μl, 0.275mmol)를 첨가하여 반응용액을 실온까지 올려서 다시 1시간 교반하였다. 그 후, 물을 가하여 반응을 정지시키고 중화시킨 후, 헥산으로 세정하였다. 이들 수상을 4M의 염산으로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 2회 추출하였다. 유기상을 황산마그넨슘으로 건조, 여과, 농축하여 아릴비스(트리플릴)메탄을 고체로 하여 얻었다. 다른 정제공정은 필요로 하지 않았다. 각 아릴메틸트리플론의 수율을 표 2에 나타내고, 각 아릴메틸트리플론의 물성을 이하에 나타낸다.

[표 2]

아릴메틸트리플론	아릴비스(트리플릴)메탄	수율(%)
2-NaphCH ₂ Tf	2-NaphCHTf ₂	84
1-NaphCH ₂ Tr	1-NaphCHTf ₂	98
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CHTf ₂	89
4-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CHTf ₂	87
3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	3,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHTf ₂	75
C ₆ F ₅ CH ₂ Tf	C ₆ F ₅ CHf ₂	45

페닐비스(트리플릴)메탄(Phenylbis(triflyl)methane ; J. Org. Chem. 38, 3358, 1973, Heteroatom Chem. 5, 9, 1994) : IR(KBr) 2950, 1381, 1242, 1219, 1184, 1102, 806, 695, 660, 608, 585, 507cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ5.97(s, 1H), 7.54-7.68(m, 5H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz)δ80.7, 119.3, 119.3(q, J_{CF}=329Hz, 2C, 2CF₃), 130.0(2C), 131.8(br), 132.9(2C) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) -73.8(s, 6F, 2CF₃).

2-나프틸비스(트리플릴)메탄(2-Naphthylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, 1103, 646, 586cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ6.10(s, 1H), 7.61-7.71(m, 3H), 7.92-7.99(m, 2H), 8.03(d, J=8.4Hz, 2H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz) δ80.9, 116.3, 119.3(q, J_{CF}=329Hz, 2C, 2CF₃), 127.7, 128.0, 128.8, 129.1, 130.1, 132.8, 133.4, 134.7 ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-73.6(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI)calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂ [M]⁺ 405.9768, found 405.9761.

1-나프틸비스(트리플릴)메탄(1-Naphthylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, 770, 650, 504cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz)δ6.87(s, 1H), 7.62-7.80(m, 4H), 8.02(d, J=8.4Hz, 1H), 8.16(d, J=8.4Hz, 1H), 8.37(d, J=7.5Hz, 1H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz) δ74.6, 114.1(s, 1C, ipso-C), 119.4(q, J_{CF}=328Hz, 2C, 2CF₃), 119.9, 125.4, 127.0, 128.9, 130.1, 131.5, 131.7, 133.8, 134.0 ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-74.2(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂[M]⁺ 405.9768, found 405.9761.

2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄(2,4,6-Trimethylphenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1397, 1383, 1217, 1119, 1107, 642, 590cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ2.33(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.61(s, 3H), 6.48(s, 1H), 7.00(s,

1H), 7.08(2, 1H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz) δ20.2, 21.1, 22.2, 77.7, 115.9, 119.4(q, J_{CF}=328Hz, 2C, 2CF₃), 130.4, 132.2, 140.0, 142.2, 142.6 ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-76.3(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI) calcd for C₁₂H₁₂O₄F₆S₂ [M]⁺ 398.0081, found 398. 0089.

4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄(4-Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1393, 1383, 1327, 1231, 1171, 1136, 1111, 860, 671, 610cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ5.98(s, 1H), 7.84(s, 1H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz) δ80. 4, 120. 0(q, J_{CF}=329Hz, 2C, 2CF₃), 123.8(q, J_{CF}=271Hz, 1C, CF₃), 124.2, 127.6(q, J=4Hz, 2C), 133.0(2C), 135.6(q, J_{CF}=33Hz, 1C) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-73.5(s, 6F, 2CF₃), -64.7(s, 3F,CF₃) ; HRMS(EI) calce for C₁₀H₅O₄F₉S₂ [M]⁺ 423.9846, found 423. 9471.

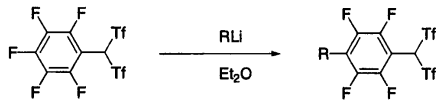
3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄(3,5-Bis(Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1395, 1374, 1285, 1223, 1194, 1179, 1144, 1105, 936, 909, 629, 519cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ6.05(s, 1H), 8.13(s, 2H), 8.18(s, 1H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz) δ78.9, 119.2(q, J_{CF}=329Hz, 2C, 2CF₃), 122.2(q, J_{CF}=272Hz, 2C, 2CF₃), 122.9, 126.7(septet, J_{CF}=4Hz), 131.6(s, 2C), 133.8(q, J=35Hz, 2C) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-73.2(s, 6F, 2CF₃), -64.3(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI) calce for C₁₁H₄O₄F₁₂S₂ [M]⁺ 472.9375, found 472. 9372.

펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) : Mp. 86~87℃ ; IR(KBr) 1522, 1501, 1347, 1321, 1198, 1127, 1024, 988, 613cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ6.21(hrs. 1H) ; ¹²C NMR(CDCl₃, 125MHz) δ 70.4, 98.0(s, 1C, ipso-C), 119.2(q, J_{CF}=330Hz, 2C, 2CF₃), 137.8(d, J_{CF}=258Hz, 1C, m-c), 138.6(d, J_{CF}=257Hz, 1C, m-C), 144.7(d, J_{CF}=264Hz, 1C, p-c), 145.4(d, J_{CF}=262Hz, 1C, o-C), 147.2(d, J_{CF}=262Hz, 1C, o-c) ; ¹³C NMR(CD₃OD(δ 49.0), 125MHz) δ56.2, 109.1(dt, J=6. 19Hz, 1C, ipso-C), 122.4(q, J_{CF}=324Hz, 2C, 2CF₃), 138.5(d, J_{CF}=250Hz, 2C, 2m-C), 143.0(d, J_{CF}=251Hz, 1C, p-C), 150.0(d, J_{CF}=245Hz, 1C, o-C), ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz)δ-157.9(dt, J=6.2, 21.5Hz, 1F, m-F), -156.8(dt, J=6.2, 21.5Hz, 1F, m-F), -142.6(tt, J=5.9, 21.5Hz, 1F, p-F), -140.3(br, 1F, o-F), -127.7(ddd, J=5.9, 15.2, 21.5Hz, 1F, o-F), -75.2(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI) calcd for C₉H₀F₁₁S₂[M]⁺ 445. 9141. found 445. 9137.

실시에 4 [펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 특이적인 구핵치환]

또, 표 2에 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 수율이 45%라고 기재되어 있는 바와 같이, 펜타플루오로페닐메틸트리플론을 사용하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제조할 경우, 1 : 1의 비율로 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 함께 얻어지는 것을 알았다(수율은 각각 45%). 그러나, 1.0당량의 t-BuLi과 0.5당량의 Tf₂O를 사용한 경우에는 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 생성이 완전히 억제되어, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄은 Tf₂O를 베이스로 하여 95%의 수율로 얻어진다는 것을 알았다. 그래서, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 특이적인 구핵치환의 일반성과 범위를 조사하기 위하여, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 각종 알킬리튬시약과의 반응에 관하여 조사하였다. 알킬리튬시약의 종류와 반응조건과 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 치환체의 수율을 표 3에 나타낸다. 또한, 표 3에 나타난 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 치환체는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 알킬리튬시약과의 반응생성물을 염산용액으로 세정하는 것에 의해 얻어지며, 또 표 3중의 「Bn」 은 벤질기를 나타낸다.

(표 3)



RLi (당량)	조건	수율 (%)
<i>t</i> -BuLi (3)	-78°C, 1시간	87
BuLi (3)	-78°C, 1시간	>95
BnLi (5)	-78°C, 6시간	83
PhLi (3)	-78°C로부터 실온, 1일	>95
3,4,5-F ₃ C ₆ H ₂ Li (5)	-20°C로부터 실온 3시간	75
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ Li (5)	-20°C로부터 실온 3시간	70

실시에 5 [{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 합성]

4-메틸퍼플루오로페닐의 합성 ;

퍼플루오로비페닐(10g, 30mmol)의 THF(50ml) 용액에 아르곤분위기하, -78°C에서 메틸리튬의 디에틸에테르용액(13ml, 15mmol)을 0.5시간동안 적하하였다. 다시, 동일 온도에서 2시간 교반한 후, 실온에서 다시 2시간 교반하였다. 물을 첨가하여 반응을 정지시킨 후, 디에틸에테르를 사용하여 추출하고, 그 유기상을 황산마그네슘으로 건조하고, 여과한 후, 용매를 감압하에서 제거하여 4-메틸퍼플루오로페닐, 4,4'-디메틸퍼플루오로페닐, 퍼플루오로페닐의 혼합물(몰비, 30 : 3 : 67)을 조생성물로서 얻었다.

4-(브로모메틸)퍼플루오로페닐의 합성 ;

상기 4-메틸퍼플루오로페닐을 포함하는 혼합물, N-브로모호박산이미드(NBS)(26.7g, 150mmol), AIBN(0.99g, 6mmol), 4염화탄소(100ml)의 혼합용액을 1주일간 가열환류하였다. 그 동안, 반응의 진행상황을 TLC로 확인하고, 적시에 NBS와 AIBN을 추가하였다. 최종적으로 285mmol의 NBS, 15mmol의 AIBN을 가하였다. 반응종료후, 실온까지 냉각하여 용매를 감압하에서 제거하였다. 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(전개용매 : 헥산-아세트산에틸=100 : 1)에 의해 정제하여, 4-(브로모메틸)퍼플루오로페닐(7.36g, 18mmol, 메틸리튬으로부터의 총수율 60%)을 단리하였다.

¹H NMR(CDCl₃, 30MHz) δ4.58(s, 2H, CH₂Br) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz)δ-138.02(dd, J=10.6, 19.8Hz, 2F), -138.56(dt, J=9.1, 20.3Hz, 2F), -142.36(dd, J=10.6, 19.8Hz, 2F), -150.59(t, J=20.3Hz, 1F), -161.08(dt, J=7.1, 20.3Hz, 2F).

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄의 합성

4-(브로모메틸)퍼플루오로비페닐(3.68g, 9mmol)과 트리플루오로메탄술폰산 나트륨(1.69g, 10.8mmol)을 프로피오니트릴(30ml)에 용해하고, 12시간 가열환류하였다. 반응 후, 실온까지 냉각하고 물을 첨가하여 아세트산에틸로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조하여 여과한 후, 용매를 감압하에서 제거하였다. 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(헥산-아세트산에틸 = 20 : 1~8 : 1~1 : 1)로 정제하여 목적으로 하는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄(3.91g, 8.46mmol, 94%수율)을 단리하였다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ4.75(s, 2H, CH₂Tf) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-78.24(s, 3F, CF₃), -136.82~-136.62(m, 1F), -137.72(dd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -138.84(dd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -149.69(t, J=21.3Hz, 1F), -160.63(dt, J=6.1, 21.3Hz, 2F).

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 합성 ;

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄(4.6g, 10mmol)을 용해한 디에틸에테르(120ml)의 용액에 아르곤분위기하, -78°C에서 tert-부틸마그네슘클로라이드(5ml, 10mmol, 2.0M의 디에틸에테르용액)를 첨가하였

다. 반응용액을 -78°C 에서 0.5시간 교반한 후, 다시 0°C 에서 0.5시간 교반하였다. 다시 -78°C 까지 냉각하고, 트리플루오로메탄술폰산 무수물(0.84ml, 5mmol)을 가하여, 실온에서 2시간 교반하였다. 이어서, -78°C 에서 tert-부틸마그네슘클로라이드(3.75ml, 7.5mmol, 2.0M)의 디에틸에테르용액을 첨가하였다. 반응용액을 -78°C 에서 0.5시간 교반한 후, 0°C 에서 0.5시간 교반하였다. 다시 -78°C 까지 냉각하고, 트리플루오로메탄술폰산 무수물(0.84ml, 5mmol)을 가하여 실온에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 물을 첨가하고 다시 1M의 염산수로 중화하고, 헥산으로 수상을 세정하였다. 이어서, 그 수상을 4M의 염산수로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조하고 여과한 후, 용매를 감압하에서 제거하였다. 조생성물을 승화(8~9Pa, 150°C)하고, 목적으로 하는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(2.79g, 4.7mmol, 47% 수율)을 단리하였다.

^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 6.32(s, 1H, CH) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -75.1(s, 6F, 2CF_3), -127.72~-127.58(m, 1F), -133.43(dd, $J=10.2, 21.3\text{Hz}$, 1F), -134.60(dd, $J=9.4, 21.3\text{Hz}$, 1F), -137.08~-137.35(m, 2F), -140.07(br, 1F), -148.38(t, $J=21.3\text{Hz}$, 1F), -160.01(dt, $J=6.2, 21.3\text{Hz}$, 2F).

실시에 6 [리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 합성]

실시에 3에서 얻어진 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(1mmol)과, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1mmol)을 디에틸에테르(10ml)에 용해하고 실온에서 12시간 교반한 후, 농축건조하여 백색 분말의 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드를 얻었다(100% 수율). 이 얻어진 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 물성을 이하에 나타낸다.

리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드(LithiumPentafluorophenylbis(triflyl)methaide) : ^{13}C NMR(CD_2OD , 125MHz) δ 56.1, 109.0(dt, $J=4, 19\text{Hz}$, 1C, ipso-C), 122.3(q, $J_{\text{CF}}=324\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 138.5(d, $J_{\text{CF}}=247\text{Hz}$, 2C, 2m-C), 143.0(d, $J_{\text{CF}}=251\text{Hz}$, 1C, p-C), 149.5(d, $J_{\text{CF}}=245\text{Hz}$, 2C, 2o-C).

실시에 7 [리튬 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메타이드의 합성]

실시에 5에서 얻어진 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(1mmol)과, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1mmol)을 디에틸에테르(10ml)에 용해하고 실온에서 12시간 교반한 후, 농축건조하여 백색고체의 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메타이드를 얻었다(100% 수율).

실시에 8 [은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 합성]

알루미늄호일로 광을 차단한 반응플라스크내에서 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.20g, 0.40mmol)의 수용액(3ml)에 Ag_2CO_3 (66mg, 0.24mmol)을 가하여 실온에서 12시간 교반한 후, 고체가 남아 있다면 여과하고 농축하여, 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 백색고체를 얻었다(수율99%이상). 이 얻어진 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 물성을 이하에 나타낸다.

은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드(Silver(I)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide) : ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -162.6(dt, $J=7.6, 21.4\text{Hz}$, 2F, 2m-F), -150.6(t, $J=21.4\text{Hz}$, 1F, p-F), -134.7-134.6(m, 2F, 2o-F), -79.5(s, 6F, 2CF_3).

실시에 9 [스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 합성(No.1)]

Sc_2O_3 (21mg, 0.155mmol)과 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.277g, 0.62mmol)을 물(0.5ml)중에서 12시간 가열 환류하였다. 그 후, 미반응의 Sc_2O_3 를 여과에 의해 제거하고 농축하였다. 얻어진 조생성물을 클로로포름으로 세정하고, 미반응의 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제거한 후, 진공펌프로 감압하고, 100°C 에서 건조하는 것에 의하여 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 백색분말을 얻었다(50% 수율).

실시에 10 [스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타이드의 합성(No. 2)]

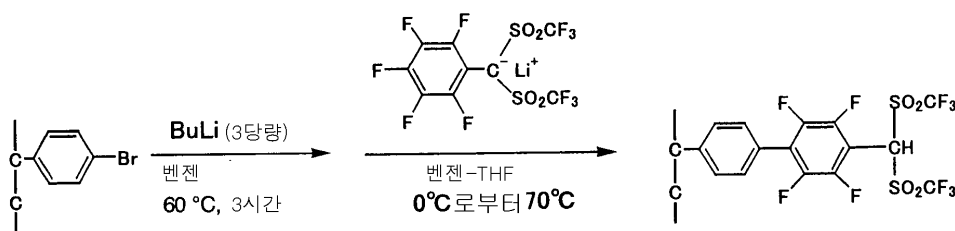
실시에 8에 의해 얻어진 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(0.19g, 0.34mmol)와 Sc(III)Cl₃·(H₂O)₆(29mg, 0.11mmol)을 디에틸에테르(3ml)중, 실온에서 12시간 교반하였다. 그 후, 염화은을 여과에 의해 제거하고 농축하였다. 미반응의 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제거하고, 진공펌프로 감압하여, 100℃에서 건조하는 것에 의하여 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 백색분말을 얻었다(50% 수율). 본 실시예나 실시예 9에서 얻어진 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 물성을 이하에 나타낸다.

스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(Scandiyum(III)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide) : Mp. >250℃ (decomposed) ; ¹³C NMR(CD₃OD(δ49.0), 125MHz) δ56.2, 109.0(dt, J_{CF}=2, 20Hz, 1C, ipso-C), 122.3(q, J_{CF}=324Hz, 2C, 2CF₃), 137.8(d, J_{CF}=247Hz, 2C, 2m-C), 142.3(d, J_{CF}=251Hz, 1C, p-C), 148.9(d, J_{CF}=245Hz, 2C, 2o-C) ; ¹⁹F NMR(CD₃OD, 282MHz) δ-166.4(dt, J=6.1, 21.3Hz, 2F, 2m-F), -155.9(t, J=21.3Hz, 1F, p-F), -134.9~-134.9(m, 2F, 2o-F), -80.9(s, 6F, 2CF₃).

실시에 11 [폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 제조]

4-브로모폴리스티렌수지에 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 담지시키고, 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 다음과 같이 제조하였다(화학식 7). 4-브로모폴리스티렌수지(2%의 디비닐벤젠에 의한 공중합체, 200-400메쉬, 브롬담지율 3.03mmol/g ; 도쿄카세이사제조(0.33g, 1mmol)를 벤젠(5ml)에 팽윤시키고, 아르곤분위기하, 실온에서 부틸리튬의 1.6M의 헥산용액(1.88ml, 3mmol)을 가하였다. 이 혼합용액을 60℃(배스의 온도)로 가열하고, 3시간교반한 후, 일단 실온까지 되돌려서, 용액부분만을 시린지를 사용하여 제거하였다. 남은 수지에 벤젠(1ml)과 THF(1ml)를 가하고, 0℃까지 냉각하고, 실시예 5에서 얻어진 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(1.36g, 3mmol)를 첨가하였다. 이어서, 반응용액을 실온까지 승온하여 2시간 교반한 후, 다시 70℃(배스의 온도)에서 12시간 교반하였다. 이어서, 반응용액을 0℃까지 냉각하고, 4M염산(10ml)을 첨가하였다. 계속해서, 여과지를 사용한 흡인여과에 의해 수지를 모으고, 그 수지를 증류수(10ml), 증류수(5ml)-THF(5ml)혼합용액, THF(10ml), 디에틸에테르(10ml)를 사용하여 순차적으로 세정하였다. 최후에 1torr의 감압하, 80℃에서 5시간 건조하여, 고체촉매인 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.413g)을 얻었다.

(화학식 5)



얻어진 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 원소분석에 의한 불소함유량으로 구한 브윈스테드산 담지율은 1.06mmol/g이었다. 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 물성을 이하에 나타낸다.

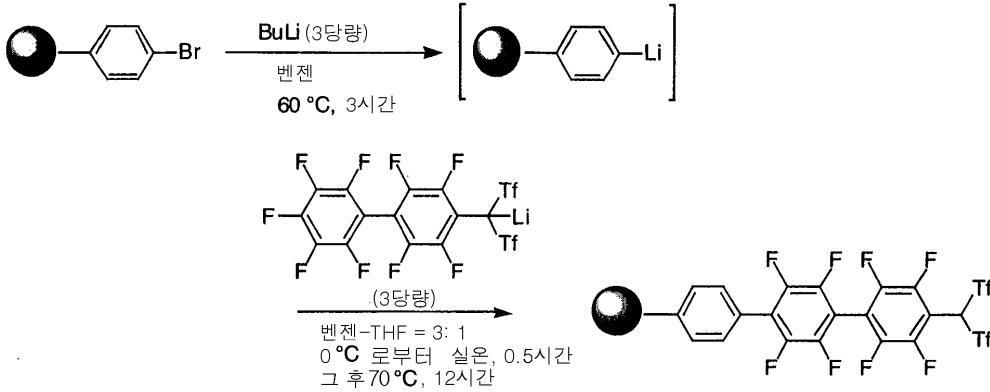
폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Polysthylene resin, cross-linked with 2% divinylbenzene withe Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1475, 1352, 1194, 1119, 1022, 976, 700, 612cm⁻¹

실시에 12 [폴리스티렌담지형 {4-펜타플루오로페닐}-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 제조]

4-브로모폴리스티렌수지에 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드를 담지시키고, 폴리스티렌담지형{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄을 다음과 같이 하여 제조하였다(화학식 8). 4-브로모폴리스티렌수지(2%의 디비닐벤젠에 의한 공중합체, 200-400메쉬, 브롬담지율 3.03mmol/g ; 도쿄카세이사 제조) (0.33g, 1mmol)을 벤젠(5ml)에 팽윤시키고, 아르곤분위기하, 실온에서 부틸리튬의 1.6M헥산용액(1.8ml, 3mmol)을 가하였다. 이 혼합용액을 60℃(배스의 온도)에서 가열하고, 3시간교반한 후, 일단 실온으로 되돌려서, 용액부부분만을 시린지를 사용하여 제거하였다. 남은 수지에 벤젠(3ml)과 THF(1ml)을 첨가하여 0℃까지 냉각하고, 실시예

7에서 얻어진 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(1.78g, 3mmol)을 첨가하였다. 이어서, 반응용액을 실온까지 승온하여 0.5시간 교반한 후, 다시 70°C(배스의 온도)에서 12시간 교반하였다. 이어서, 반응용액을 0°C까지 냉각하고, 4M염산(10ml)을 가하였다. 계속해서 여과지를 사용한 흡인여과에 의해 수지를 모으고, 그 수지를 증류수(10ml), 증류수(5ml)-THF(5ml)혼합용액, THF(10ml), 디에틸에테르(10ml)를 사용하여 순차적으로 세정하였다. 최후에 1torr의 감압하, 80°C에서 5시간 건조하여, 고체축매인 폴리스티렌담지형 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(0.440g)을 얻었다.

(화학식 6)

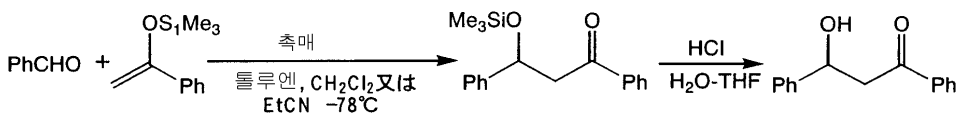


얻어진 폴리스티렌담지형 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 원소분석에 의한 불소함유량으로부터 구한 브뢴스테드산 담지율은 0.9mmol/g이었다.

실시에 13 [무카이야마 알돌반응]

실시에 11에서 얻어진 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 고체축매로서 사용하고, 트리메틸시릴 에놀에테르와 벤즈알데히드로부터 알돌을 얻는 무카이야마알돌반응을 다음과 같이 실시하였다(화학식 9). 상기 고체축매(16mg, 브뢴스테드산 담지율 1.06mmol/g)을 1ml의 톨루엔에 가하고, -78°C로 냉각한 후, 아세트페논의 트리메틸시릴 에놀에테르(0.12ml, 0.6mmol)와 벤즈알데히드(0.05ml, 0.5mmol)을 가하여, -78°C에서 7시간 교반하였다. 반응 후, -78°C에서 2,3방울의 트리에틸아민을 가하여 실온으로 되돌렸다. 이어서, 감압여과에 의해 수지를 모았다. 또, 여과액을 농축하고, 실온에서 1M의 염산(1ml)과 THF(1ml)을 가하여 15분간 교반하고, 알돌의 트리메틸에테르를 알코올로 변환하였다. 통상적인 후처리후, 실리카겔컬럼크로마토그래피로 분리정제(hexan : 아세트산에틸 = 8 : 1~4 : 1)하는 것에 의하여 알돌을 얻었다. 얻어진 알돌(109.7mg, 0.49mmol)의 수율은 97%이었다. 수지를 4M의 염산(1ml), 증류수(1ml), 증류수(0.5ml)-THF(0.5ml)혼합용액, THF(1ml), 디에틸에테르(1ml)로 차례로 세정한 후 건조하여, 고체축매를 거의 100%회수하였다.

(화학식 7)

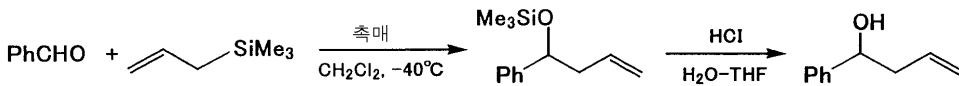


상기 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 대신하여, 종래의 공지의 고분자담지형 브뢴스테드산 축매로서 나피온SAC-13(듀폰사제조)16mg을 사용하는 것 이외는 상기와 동일하게 반응시킨 결과, 알돌의 수율은 상기 고체축매(16mg, 브뢴스테드산 담지율 1.06mmol/g)를 사용한 경우와 거의 동일한 결과가 얻어졌다. 또, 축매의 회수율은 100%이었다.

실시에 14 [사쿠라이-호소미 알릴화반응]

실시에 11에서 얻어진 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 고체촉매로서 사용하고, 알릴트리메틸시란과 벤즈알데히드로부터 알릴알코올을 얻는 사쿠라이-호소미알릴화반응을 다음과 같이 실시하였다(화학식 10). 알릴트리메틸시란(0.48ml, 3mmol)과 상기 고체촉매(57mg, 브린스텐드산 담지율 1.06mmol/g)를 0.41ml의 디클로로메탄에 가하여 실온에서 30분간 교반하였다. 이것을 -40℃로 냉각하고, 벤즈알데히드의 디클로로메탄용액(0.2ml, 2mmol)을 30분 동안 천천히 적하하였다. 적하한 후, 다시 -40℃에서 1시간 교반하였다. 반응후, -40℃에서 2~3방울의 트리에틸아민을 가하여 실온으로 되돌렸다. 이어서, 감압여과에 의해 수지를 모았다. 또, 여과액을 농축하고, 실온에서 1M염산(2.5ml)과 THF(2.5ml)를 가하여 30분간 교반하고, 호모알릴알코올의 트리메틸시릴에테르를 알코올로 변환하였다. 통상적인 후처리 후, 실리카겔컬럼크로마토그래피로 분리정제(헥산 : 아세트산에틸 = 10 : 1~5 : 1)하는 것에 의해 호모알릴알코올(267mg, 1.8mmol)을 얻었다. 얻어진 호모알릴알코올의 수율은 90%이었다. 수지를 4M의 염산(1ml), 증류수(1ml), 증류수(0.5ml)-THF(0.5ml)혼합용액, THF(1ml), 디에틸에테르(1ml)로 차례로 세정한 후 건조하여, 고체촉매를 거의 100%회수하였다.

(화학식 8)

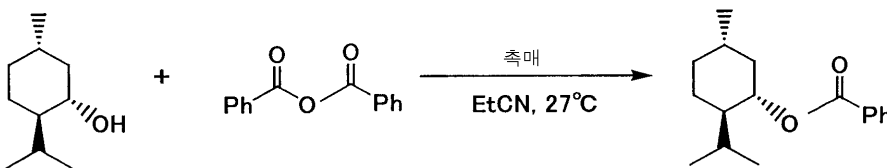


상기 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 대신하여 종래 공지의 고분자담지형 브린스텐드산 촉매로서 나피온SAC-13(듀폰사 제조)57mg을 사용하는 것 이외는 상기와 동일하게 반응시킨 결과, 알릴알코올의 수율은 2%에 지나지 않았다. 또, 촉매의 회수율은 100%이었다. 이와 같은 사실에서 본 발명의 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄은 기존의 고분자담지형 브린스텐드산 촉매를 훨씬 상회하는 촉매활성을 나타내는 것을 알았다.

실시에 15 [알코올의 아실화반응]

실시에 11에서 얻어진 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 고체촉매로서 사용하고, 멘톨과 안식향산으로부터 에스테르를 얻는 아실화반응을 다음과 같이 하여 실시하였다(화학식 11). 1-멘톨(157mg, 1mmol)과 안식향산무수물(340mg, 1.5mmol), 상기 고체촉매(65mg, 브린스텐드산 담지율 1.06mmol/g)를 4.8ml의 아세트니트릴에 가하여 27℃에서 17시간 교반하였다. 반응 후, 감압여과에 의해 수지를 모으고, 여과액은 물(5ml)과 헥산(10ml)을 사용하여 분액 추출하고, 그 유기상을 통상적으로 후처리한 후, 실리카겔컬럼크로마토그래피로 분리정제(헥산: 아세트산에틸 = 10 : 1)하는 것에 의해 에스테르(260mg, 1mmol)를 얻었다. 얻어진 에스테르의 수율은 >99%이었다. 수지를 4M의 염산(1ml), 증류수(1ml), 증류수(0.5ml)-THF(0.5ml)혼합용액, THF(1ml), 디에틸에테르(1ml)로 차례로 세정한 후 건조하여, 고체촉매를 거의 100%회수하였다.

(화학식 9)



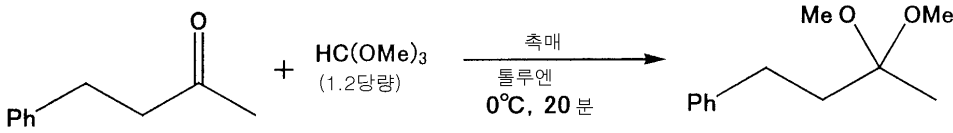
상기 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 대신하여 종래 공지의 고분자담지형 브린스텐드산 촉매로서 나피온SAC-13(듀폰사 제조)57mg을 사용하는 것 이외는 상기와 동일하게 반응시킨 결과, 에스테르의 수율은 0%였다. 또, 촉매의 회수율은 100%이었다. 이와 같은 사실에서 본 발명의 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄은 기존의 고분자담지형 브린스텐드산 촉매로서는 실시할 수 없는 반응을 실시할 수 있다는 것을 알았다.

실시에 16 [케톤의 아세탈화반응]

실시에 11에서 얻어진 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 고체촉매로서 사용하고, 벤질아세톤과 오르토개미산메틸로부터 디메틸아세탈을 얻는 아세탈화반응을 다음과 같이 실시하였다(화학식 12). 상기 고체촉매(10.6 mg, 0.5mol%, 1.06mmol/g)에 톨루엔(2ml)을 가하여 실온에서 30분간 교반(팽윤)한 후, 0℃로 냉각하고, 벤질아세톤(0.30

ml, 2.0mmol) 및 오르토개미산메틸(0.26ml, 0.24mmol)을 가하였다. 0℃에서 20분간 교반한 후, 감압여과에 의해 수지를 모으고, 여과액은 물(5ml)과 헥산(10ml)을 사용하여 분액추출하고, 그 유기상을 통상적으로 후처리한 후, 실리카겔컬럼 크로마토그래피로 분리정제(헥산 : 아세트산에틸 =10 : 1)하는 것에 의해 아세탈(388mg, 2mmol)을 얻었다. 얻어진 아세탈의 수율은 >99%이었다. 수지를 4M염산(1ml), 증류수(1ml), 증류수(0.5ml)-THF(0.5ml)혼합용액, THF(1ml), 디에틸에테르(1ml)로 차례로 세정한 후 건조시켜, 고체축매를 거의 100%회수하였다.

(화학식 10)



상기 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 대신하여 종래 공지의 고분자담지형 브뢴스테드산 촉매로서 나피온SAC-13(듀폰사 제조)10.6mg을 사용하는 것 이외는 상기와 동일하게 반응시킨 결과, 아세탈의 수율은 16%에 지나지 않았다. 또, 촉매의 회수율은 100%이었다. 이와같은 사실에서 본 발명의 폴리스티렌담지형 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄은 기존의 고분자담지형 브뢴스테드산 촉매를 훨씬 상회하는 촉매활성을 나타내는 것을 알았다

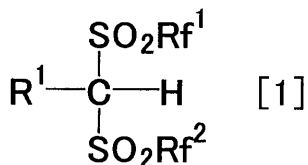
산업상 이용 가능성

본 발명의 폴리스티렌담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄 등의 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄은, 초강산인 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 폴리스티렌수지 등의 수지폴리머에 담지시키기 때문에, 브뢴스테드산이나 루이스산촉매에서 진행되는 대부분의 반응에 이용할 수 있고, 종래의 촉매로서는 반응을 진행시키는 것이 곤란하였던 반응도 용이하게 진행시킬 수가 있다. 또한, 촉매의 회수율도 높고, 재이용도 용이하기 때문에 범용성이 매우 높고, 이 촉매가 금속을 포함하지 않는 유기산이기때문에, 독성, 환경 등의 점에서 뛰어난 것이다. 본 발명에 의하면, 균일한 촉매로 이루어지는 초강산을 유기용매(예를 들면, 방향족계용매, 할로젠계용매, 에테르계용매 등)에 대하여 뛰어난 팽윤능을 나타내는 고분자수지에 처음으로 담지시킬 수가 있으며, 이에 의해 여러가지 산촉매에 의한 유기반응에 대하여 높은 촉매활성을 달성할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 염기성 반응체에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머에 담지된 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.



(식 [1]중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 염기성 반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머가 분자내에 치환 또는 비치환의 아릴기를 갖는 수지폴리머인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 4.

제3항에 있어서, 분자내에 치환 또는 비치환의 아릴기를 갖는 수지폴리머가 폴리스티렌수지인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 5.

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄은 그 아릴기의 구전자성 치환기와 유기고분자의 음이온과의 반응에 의해 유기고분자에 담지된 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 6.

제1항에 있어서, 일반식 [1]에 있어서의 R¹ 및 R²는 모두 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 7.

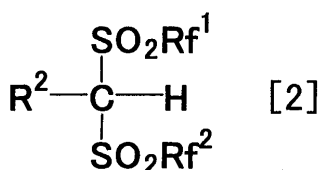
제1항에 있어서, 일반식 [1]에 있어서의 R¹은 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로비페닐기인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 8.

제1항에 있어서, 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 페닐비스(트리플릴)메탄, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, 또는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 9.

염기성 반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머와, 일반식 [2]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 반응시키는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.



(식 [2]중, R^2 는 구전자성 치환기를 갖는 아릴기, Rf^1 및 Rf^2 는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 10.

제9항에 있어서, 염기성 반응제에 의해 음이온을 발생할 수 있는 수지폴리머로서 할로알킬수지 폴리머를 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 할로알킬수지폴리머로서 할로게노폴리스티렌수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 할로게노폴리스티렌수지로서 4-브로모폴리스티렌수지를 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 13.

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염은 알칼리금속원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 금속염인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 14.

제13항에 있어서, 천이금속원소는 스칸듐, 이트륨, 란타노이드, 구리, 은, 티탄, 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택되는 어느 하나의 금속원소인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 15.

제9항에 있어서, 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염은 펜타플루오로비스(트리플루오로메틸술폰)의 리튬염인 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 16.

제9항에 있어서, 염기성반응제로서 부틸리튬을 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 17.

제9항에 있어서, 용매로서 벤젠과 테트라히드로푸란의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 고분자담지형 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법.

청구항 18.

제1항에 기재된 고분자담지형 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매.

청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 촉매는 브뤼스테드산촉매인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 20.

제18항 또는 제19항에 기재된 촉매를 사용하는 유기화합물의 합성방법에 있어서, 상기 촉매의 존재하에 촉매반응을 용매 중에서 실시하는 것을 특징으로 하는 유기화합물의 합성방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 촉매반응은 아세탈화반응, 알코올의 아실화반응, 알돌형반응, 알릴화반응, 디일스-알더반응, 프리델-크라프트형반응, 마니히형반응, 글리코실화반응, 에스테르화반응, 엔반응 또는 카티온중합반응인 것을 특징으로 하는 유기화합물의 합성방법.